



TITLE:

乾式スズ製錬の基礎的研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

渡部, 長徳

CITATION:

渡部, 長徳. 乾式スズ製錬の基礎的研究. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213394>

RIGHT:

氏 名	渡 部 長 徳 わた なべ なが のり
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 354 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	乾式スズ製錬の基礎的研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 森山徐一郎 教 授 近 藤 良 夫 教 授 向 井 滋

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は我が国に産出する複雑なスズ鉱石から金属スズを採取するために著者が行なった基礎的研究ならびに工業化試験の結果とその乾式製錬工程において生ずる冶金反応の物理化学的な検討についてまとめたもので5編13章よりなっている。

第1編、第1章においては、わが国最大のスズ鉱山である生野、明延産のスズ鉱物を中心として従来この方面で発表された研究結果について考察を加え、さらに多種類の生野、明延産鉱物を鉱物顕微鏡により詳細に観察し、その他 EPMA などを用いて山スズ鉱物の複雑な存在状態を検討し、鉱物中に含まれる各種不純物元素の介在状態を分類している。第2章では、上記の不純物元素の除去方法に関する基礎実験および工業化試験の結果をまとめている。山スズ鉱石に混入する不純物元素は、銅、鉛、亜鉛、アンチモン、ビスマス、タングステン、鉄、イオウ、ヒ素等多種類にわたり、その含有量も鉱石により変動が大きい。また、これら不純物のなかで、銅、鉛、アンチモン、ビスマス等は、製錬工程で容易に還元されて地金中に入り、乾式精製あるいは電解精製を必要とするものであり、またイオウ、ヒ素等のようにスパイス、マットとなり製錬工程の障害になるもの、タングステンのようにスラッグとハードヘッドに分配されるもの、鉄のようにハードヘッドをつくるもの等その挙動は複雑である。著者はまず、ヒ素、イオウの除去について、これら元素の鉱石中の介在状態を考慮して工業的なパイ焼の必要条件を求め、またタングステン回収を目的とするソーダパイ焼の実験を行ない抽出率98%以上の条件を定めさらに抽出液の浄液法およびタングステンの回収、スズとの分離について詳細な実験を行ない鉱石前処理に関する工業的方法を確立している。

第2編は電気炉による乾式スズ製錬について述べている。スズ製錬は従来、反射炉、溶鉱炉により製錬せられてきたが、著者は第1章において、これらの在来法に比して電気炉法が優れている点を工業的な観点より説明し、また技術的に解決すべき問題点を指摘している。さらに第2章において一番カラミの1200～1300℃における還元実験を行ない、二番カラミ中のFeO量と残留Sn量の間に相関関係のあることを見出

し、CaO含有量10%以下の SnO-FeO-CaO-SiO_2 系スラグに対して、実際操業に有効な示唆を与える製錬実験式を誘導している。第3章は電気炉操業条件の確立のために行なった実験結果であって、まずルツボ実験の結果を基礎として、小型電気炉、中型電気炉、大型電気炉と順に実験の規模を拡大し、電気炉による溶錬の方式、装入物の調合と炉材の関係、炉型式の選択資料など工業的諸元の推定資料を求めこれと同時に高温化学的な検討を行ない、電気炉による新しい製錬方式を確立するまでの実験経過についてのべている。さらに金属相とスラグ相における鉄、スズの挙動について熱力学的な検討を行ない、主反応 $\text{Fe} + \text{SnO} = \text{Sn} + \text{FeO}$ の平衡定数と分配係数の間に熱力学的な関係式を導き、この理論式が実際操業の指針として使用できることを示している。

第3編では乾式スズ製錬における中間産物であるハードヘッドについて工業的ならびに物理化学的見地から検討を行なっている。ハードヘッドはスズ製錬のスラグ処理あるいは粗スズの精製の際に生ずる鉄分の多い一種のスズ合金であるが、第1章においては在来のスズ製錬方式では、この好ましくない中間物の生成が実際上また理論上不可避であり、操業上の困難を生ずる点を指摘している。第2章では著者が考案したフェロシリコン法について大型電気炉で実験をくり返した結果、ハードヘッドは形成せず、フェロシリコン中に移行するスズ量は2%以下にとどめることができるので本法は工業的に有効な方法であると述べている。第3章は在来不明であったハードヘッドの高温における熱力学的性質について測定した結果である。著者は酸素イオンに対してファラデー電導体である安定化ジルコニアを用いて900~1200°Cの範囲でFe・FeOとSn-Fe・FeO間の酸素分圧差を測定することにより、ハードヘッドの基本的合金であるSn-Fe合金の熱力学的諸量を求め、この結果から在来の状態図の補正を行ない、また、この温度範囲でSn-Fe合金の混合の超過エントロピーがほとんど零であること、ならびに α 関数の検討からこの系が正則溶液の挙動を示すことを見出している。第4章では、Fe-Si合金中へのスズの溶解度について検討を加え、Fe-Si化合物の存在範囲ではスズの溶解度は2%以下であるが、ケイ素含有量が高くなると溶融状態での比重がスズのそれに近くなり2相分離が困難になることを見出している。

第4編ではスラグ中に残留するスズの揮発法による回収について述べている。第1章では硫化スズ及び酸化第1スズとして揮発回収する方法について基礎実験から中間規模にいたる実験の結果について検討している。第2章では酸化第1スズの高温における蒸気圧の測定を行なっている。すなわち人工的に酸化第一スズを作成し、この試料を用いて流動法により、その蒸気圧の測定を行ない、850~1100°Cの範囲でその温度関数および潜熱を求めている。第3章はスラグ中のSnOの活量に及ぼすCaO、 Al_2O_3 の影響について検討を加えたもので、固体電解質を用いてSn・SnO-SiO₂、Sn・SnO-SiO₂-CaOおよびSn、SnO-SiO₂、Sn・SnO-SiO₂- Al_2O_3 間の酸素分圧差を測定することにより、1050~1170°Cの範囲におけるCaOおよび Al_2O_3 の影響を明らかにしている。

第5編は粗スズから高純度スズへの乾式精製について熱力学的な測定および計算を行なったもので、まだ測定値のないスズ合金系について300~600°Cの範囲で熱力学的諸量を求め、これら値を用いて溶融スズ中の不純物の平衡論的な除去限界について計算を行ない工業的方法への基礎資料を与えている。

論文審査の結果の要旨

スズ鉱石は山スズ鉱石と砂スズ鉱石とに大別され、山スズ鉱石は砂スズ鉱石に比して不純物の種類は多く、またその含有量ははるかに高いので乾式製錬工程における種々の困難性の原因となっている。この研究はわが国に産出する山スズ鉱石から高純度スズを採取する製錬方法を確立するために行なわれたもので5編13章よりなっている。

第1編では生野、明延のスズ鉱物について、鉱物学的検討を行ない不純物元素の介在状態を明らかにし、つぎに不純物元素の中でヒ素、イオウ、タングステン等の不純物元素の介在状態とこれを除去する前処理の条件との関連を検討し、その工業的処理方法を提出している。第2編では在来法と異なる電気炉法を確立するために基礎実験および工業的実験を行ない、電気炉操業のための工業的諸元を決定している。さらに金属相とスラッグ相間の鉄およびスズの分配について熱力学的な検討を加えて理論式を導き、実際操業に対して有効な指針を与えている。第3編では在来の製錬方式において、その生成が不可避であるハードヘッドについて論じ、FeSi化合物の存在する範囲ではスズの溶解度が異常に低下することを詳細な実験によりたしかめ、いわゆるフェロシリコン法を考案し、電気炉で珪砂を加えて製錬することにより、スラッグ中の鉄分をフェロシリコンとして除去し、ハードヘッドを形成することなくスズを採取する工業的方法に成功している。さらにハードヘッドの高温における挙動について検討を加え、Fe-FeOとSn-Fe-FeO間の酸素分圧差を測定し、ハードヘッドの基本的な合金であるSn-Fe合金の1100~1200°Cの範囲での熱力学的諸量を明らかにしている。第4編ではスラッグ中に残留するスズを揮発法により回収することをこころみ、硫化スズならびに酸化第一スズの高温の挙動について工業化試験と同時に平衡論的な検討を加えている。またスラッグ中のSnOの活量におよぼすCaO、Al₂O₃の影響について固体電解質による測定を行ないこれらの影響を明らかにしている。第5編では乾式スズ精製に関して検討を加え、未だ測定値のないスズ合金系について熱力学諸量を求め、これらの結果と既知の数値から熔融粗金属スズ中の不純物の平衡論的な除去限界を求め工業的精製への基礎資料を与えている。

以上を要するに本論文において著者はわが国山スズ鉱石から高純度スズを採取する方法を確立するための詳細な基礎実験および工業化試験を行ない、これにより現行のわが国のスズ製錬方式を確立し、また同時にこれらの製錬工程において生ずる種々の冶金反応について熱力学的な解明を与えており学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。